

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-062238

(43)Date of publication of application : 13.03.2001

(51)Int.Cl. B01D 53/04
B01D 53/02
F25J 3/04

(21)Application number : 2000-229623 (71)Applicant : LINDE AG

(22)Date of filing : 28.07.2000 (72)Inventor : GEMMINGEN VON ULRICH

(30)Priority

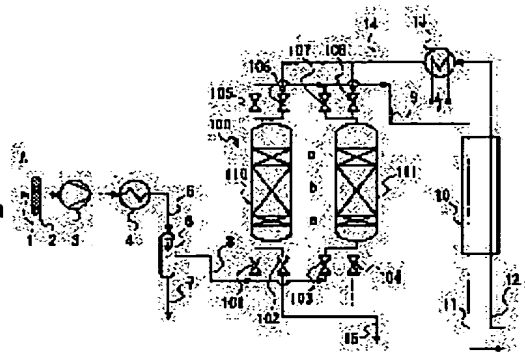
Priority number : 99 19935383 Priority date : 29.07.1999 Priority country : DE
99 99123236 26.11.1999 EP

(54) METHOD AND DEVICE FOR CLEANING AIR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an air cleaning method and device by heat regenerating adsorption method capable of surely removing with high removing efficiency not only carbon dioxide and/or moisture but also trace gas component such as nitrogen monoxide, ethylene and/or propane from the air to be cleaned and capable of appropriately operating even in energy consumption respect.

SOLUTION: At an adsorption cycle, the air to be cleaned is passed in order through the first adsorption zone housing the first adsorbent and the second adsorption zone housing the second adsorbent at the first temp. T1. At a regeneration cycle, regeneration gas is introduced into the first adsorption zone at the second temp. T2 higher than the first temp.. Steam and/or carbon dioxide are almost completely removed in the first adsorption zone. The second adsorption zone is provided with the adsorbent containing a metal ion capable of strongly bonding nitrogen.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-62238

(P2001-62238A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード (参考)
B 0 1 D 53/04		B 0 1 D 53/04	G
53/02		53/02	Z
F 2 5 J 3/04	1 0 3	F 2 5 J 3/04	1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-229623 (P2000-229623)

(22) 出願日 平成12年7月28日 (2000.7.28)

(31) 優先権主張番号 1 9 9 3 5 3 8 3, 2

(32) 優先日 平成11年7月29日 (1999.7.29)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(31) 優先権主張番号 9 9 1 2 3 2 3 6, 4

(32) 優先日 平成11年11月26日 (1999.11.26)

(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 391009659

リンデ アクチエンゲゼルシャフト

LINDE AKTIENGESSELLS

CHAFT

ドイツ連邦共和国 ヴィースバーデン ア

ブラハム-リンカーン-シュトラッセ 21

(72) 発明者 ウルリッヒ フォン ゲミンゲン

ドイツ連邦共和国 80797 ミュンヘン、

ヴォルムゼール-シュトラッセ 3

(74) 代理人 100092082

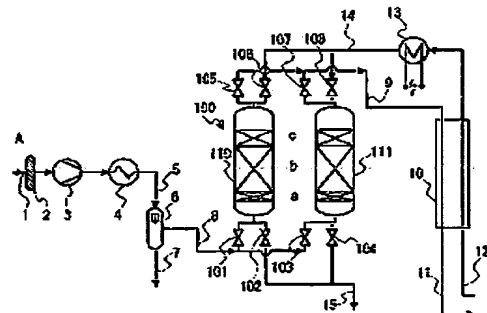
弁理士 佐藤 正年 (外1名)

(54) 【発明の名称】 空気浄化方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 浄化対象空気から CO_2 及び/又は水分だけでなく、一酸化二窒素、エチレン及び/又はプロパン等の微量ガス成分も高い除去率で確実に除去することができ、エネルギー消費面でも好適に操作することができる加熱再生吸着法による空気浄化方法及び装置を提供する。

【解決手段】 吸着サイクルでは浄化対象空気を第1温度 T_1 で第1の吸着材を収容した第1吸着帯と第2の吸着材を収容した第2吸着帯とに順次通流する。再生サイクルでは再生ガスを第1温度より高温の第2温度 T_2 で第1吸着帯に導入する。第1吸着帯内では水蒸気及び/又は二酸化炭素がほぼ完全に除去される。第2吸着帯は窒素を強く結合する金属イオンを含有した吸着材を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水分、二酸化炭素、酸化窒素、エチレン及び／又はプロパン等の不純物を対象に加熱再生吸着法によって空気を浄化する方法であって、吸着サイクルにおいて浄化対象の空気を第1の温度 T_1 に維持して第1の吸着材を収容した第1吸着帯と第2の吸着材を収容した第2吸着帯とに順次通流し、再生サイクルにおいて再生ガスを第1の温度よりも高い第2の温度 T_2 で第1吸着帯に導入し、第1吸着帯内で前記空気から水蒸気及び／又は二酸化炭素をほぼ完全に除去すると共に、前記第2吸着帯には窒素を強く結合する金属イオンを含有した吸着材を用いることを特徴とする空気浄化方法。

【請求項2】 第2吸着帯に窒素を強く結合する金属イオンとしてカルシウムイオン、リチウムイオン、チタンイオン及び／又は銅イオンを含む吸着材を用いることを特徴とする請求項1に記載の空気浄化方法。

【請求項3】 第2吸着帯に担体材料としてゼオライト及び／又はシリカライトを含む吸着材を用いることを特徴とする請求項1又は2に記載の空気浄化方法。

【請求項4】 浄化対象の空気を第1吸着帯内で異なる吸着材を収容した第1と第2の2つの部分帯域に順次通流し、第1の部分帯域にはアルゲル及び／又はシリカゲルを含む吸着材を用い、第2の部分帯域にはゼオライトを担体材料を含む吸着材を用いることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の空気浄化方法。

【請求項5】 第2吸着帯に、無置換型ゼオライトと、窒素を強く結合する金属イオンを添加した担体材料とからなる混合物及び／又は混晶の吸着材を用いることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の空気浄化方法。

【請求項6】 水分、二酸化炭素、酸化窒素、エチレン及び／又はプロパン等の不純物を対象に加熱再生吸着法によって空気を浄化する装置であって、水蒸気及び／又は二酸化炭素を優先的に結合する第1の吸着材を収容した第1吸着帯と、窒素を強く結合する金属イオンを含有する第2の吸着材を収容した第2吸着帯と、再生ガス管路によって第2吸着帯及び／又は第1吸着帯に接続された加熱装置とを備えたことを特徴とする空気浄化装置。

【請求項7】 第2吸着帯からの浄化された清浄空気の少なくとも一部を冷却して原料空気として精留塔に供給することを特徴とする深冷空気分離設備における請求項1～5のいずれか1項に記載の空気浄化方法及び／又は請求項6に記載の空気浄化装置の使用。

【請求項8】 少なくとも1つの精留塔と、請求項6に記載の空気浄化装置の第2吸着帯から熱交換器を介して前記精留塔へ通じる原料空気管路とを備えたことを特徴とする深冷空気分離設備。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水分、二酸化炭

素、一酸化二窒素、エチレン及び／又はプロパン等の不純物を加熱再生吸着法（TSA：温度スイング吸着法）によって除去する空気浄化方法及び装置。更には深冷空気分離設備におけるその使用とそれに適合した深冷空気分離設備に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 この種の空気浄化方法は、一般には深冷空気分離用原料空気の浄化に利用されており、その場合、大気から取り入れられた原料空気は圧縮されてから浄化設備に供給されている。浄化設備で浄化された清浄空気は、冷却後に少なくとも一部が深冷空気分離設備の精留塔に導入される。

【0003】 従来、浄化設備で採用されている加熱再生吸着法では、吸着サイクル中の温度 T_1 よりも高い温度 T_2 で再生ガスを吸着材に通流することにより、吸着サイクル中に吸着材に捕集された不純物を再び離脱させている。この温度差 $T_2 - T_1$ は少なくとも30Kであり、例えば30～250K、好ましくは80～180Kの範囲内である。この再生吸着サイクルは少なくとも一対の切替可能な容器内で行われ、例えばドイツ公開特許第2064137号公報に述べられているように、各容器は交互にラインに接続され（吸着サイクル）、或いは切り離される（再生サイクル）。一般的な吸着温度は5～35℃、好ましくは7～20℃である。

【0004】 空気分離設備の精留塔低温部分の上流で空気を予め浄化するために、交互に80～250℃で加熱再生される対構成の吸着器（分子篩ステーション）を用いることは従来より良く知られた技術である（例えばドイツ公開特許第2064137号公報）。この場合、主に水分及び CO_2 と、更に液体酸素（LOX）中で高い潜在的な危険性をはらむアセチレン（ C_2H_2 ）とが分離される。1970年以前は未だ分子篩は吸着器として工業的規模では利用されておらず、それに代って同様の効果を得る手段として複数のシリカゲル吸着器を周囲温度（水分の除去）、或いは190K（ CO_2 除去）から液体酸素中の炭化水素を分離するための90K（LOX吸着材）に至る種々の温度で運転していた。ところで、過去30年間で世界的に化石燃料の燃焼が強まったことから深冷空気分離設備の操業上の安全面で危惧すべき上記以外の微量ガス成分も大気中に多く蓄積されてきており、これら微量ガス成分もやはり深冷分離の前または深冷分離中の適当な段階で効率的に除去しなければならぬ状況になりつつある。これら微量ガス成分とは、 N_2O 化合物、特に N_2O （0.3～0.5ppm）、及びエチレンやプロパン等の不飽和炭化水素（0.02～0.1ppm）であり、一部には飽和炭化水素も含まれる。これら微量ガス成分が効率的に除去されないと、LOX循環路内、特に酸素蒸発部位の凝縮器内で閉塞と凝塊を生じることがあり、ここに重大な潜在的危険性をはらんでいる。

【0005】 アルゲル（活性アルミナ）及び／又は13

X分子篩（ゼオライト）からなる充填層を用いた通常のTSAプロセスは、充填層寿命内で経済上の理由から CO_2 の除去に向けられており、典型的な切替時間は2～8hr、好ましくは約5hrである。比容量が著しく小さいガス成分を除去する場合は不可避的に短い切替時間とするが、その場合は一層多くの再生ガスが必要となり（熱もそれ相応に一層短い時間内で吸着器内に伝えられなければならない）、また容器内及び配管内の圧損が高くなるので一層多くの再生エネルギーが必要となる。一般に使用されている種類の13X分子篩（NaX）の場合、分子篩ステーションの比容量（装入量と気相濃度との比）は作動条件が5～10barで5～20°Cのときに N_2 Oとプロパンがそれぞれ35%、エチレンが60%（それぞれ CO_2 に対する比容量で比較）である。従って、 CO_2 減少率が1：10⁶の通常の操作条件の場合、吸着保持率は N_2 Oと C_2H_4 が60～80%、 C_2H_4 が70～90%であるにすぎない。確実な操業に必要な95%を超える吸着保持率は運転時間を半分にしたときに初めて達成されるが、その場合、実際には該当することが希ではあるが仮にプロセス内の再生ガス流量を増加できるとしても、操業コストは約30%増となることを覚悟する必要がある。

【0006】このような微量ガス成分の問題に対する公知の解決策は、例えばヨーロッパ公開特許第862938号公報及びドイツ公開特許第3702190号で知られているように、再生ガス加熱器を用いることなく圧力スイング(PSA)のみによって再生可能な短時間吸着器を用いる方式である。この方式の特徴は、比装入量を CO_2 では係数5だけ、また充分に結合された CO_2 よりも温度低下に鈍感な反応性の微量成分では係数2だけ低減することにある。典型的な運転時間は2～25分で変動的である。個々の成分に対する容量低下の違いから、 CO_2 、 N_2 O/ C_2H_4 及び C_2H_4 はそれぞれほぼ等しく良好に吸着保持されることとなり、それぞれ99%の保持率が達成可能である。しかしながらこの方式は、低温度域で水分を離脱させることからTSA法に比べて2.5倍の再生ガスを必要とし、一層頻繁な切替を要するので切替損失が数倍となり、圧縮機も10%高い出力のものを必要とする。またこの方式では、再生プロセスに対する製品空気の利用がなされないため、例えば空気分離設備から余剰窒素を提供することのできる O_2 精留設備に関してだけ問題となる。しかしPSA法の別の重大な欠点は、低温再生時における装入空気の残留量によってTSA法に比べて CO_2 減少率が本質的に劣ることにある。即ち CO_2 減少率は1：10⁶から1：10³前後の値に低下し、製品空気は CO_2 含有濃度0.1～1Vp pm程度の低純度のものしか得られない。これは、例えば空気処理量300,000Nm³/hrの大型空気分離設備の場合、プロセスの低温部分では1日当り10kgの CO_2 量で運転されることを意味する。その場合、コールドボックスに至る主熱交換器内の閉塞を回避するために除霜操作を一層頻繁に行う必要がある。これに対してTSAシステムで

は、ガス流に問題なく随伴可能な量として1日当り0.01kgの CO_2 が流れるだけである。

【0007】上述の微量ガス成分の問題に対する別の解決策は、LWXから N_2 Oを遠別するために付加的にシリカゲルによるLWX吸着器を追加することである。しかしながらこの場合は、設計コストの他に再生時の大きな温度変化によって特にLWXの損失が発生し、しかも高価な材料であるキセノンの一部がやはり再生ガス中に失われる欠点が避けられない。更に、LWX及び N_2 Oの処理に適する殆どの吸着材は炭化水素に対して僅かな容量を示すだけである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の課題は、浄化対象の空気から CO_2 及び/又は水分だけでなく、例えば浄化後の清浄空気を深冷空気分離設備などの原料空気として利用する場合にプロセスの安全上で重要な除去対象となる一酸化二窒素、エチレン及び/又はプロパン等の微量ガス成分も高い除去率で確実に除去することができ、その際にエネルギー消費の面でも格別好適に操業することができる加熱再生吸着法による空気浄化方法及び装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】この課題は、本発明によれば請求項1に記載の空気浄化方法によって解決される。すなわち、本発明の空気浄化方法は、水分、二酸化炭素、一酸化窒素、エチレン及び/又はプロパン等の不純物を対象に加熱再生吸着法によって空気を浄化するに際し、吸着サイクルにおいて浄化対象の空気を第1の温度T₁に維持して第1の吸着材を収容した第1吸着帯と第2の吸着材を収容した第2吸着帯とに順次通過し、再生サイクルにおいて再生ガスを第1の温度よりも高い第2の温度T₂で第1吸着帯に導入し、第1吸着帯内で前記空気から水蒸気及び/又は二酸化炭素をほぼ完全に除去すると共に、前記第2吸着帯には窒素を強く結合する金属イオンを含有した吸着材を用いることを特徴とするものである。本発明の特に有利な変形形態は請求項2～5に記載された通りである。尚、本明細書において「ほぼ完全に除去」という言葉は、浄化対象空気中の除去対象ガス成分の少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%、最も好ましくは少なくとも95%或いは少なくとも99%を吸着材に吸着保持させて除去することを意味する。

【0010】本発明によれば、不純物除去のための互いに異なる分離機能が少なくとも2つの吸着帯に分けて課されており、各吸着帯は各々の不純物分離の課題に合わせた特異な吸着材をそれぞれ装填し、このような複数の吸着帯に浄化対象の空気が順に貫流される。第1及び第2吸着帯は、上下二段配置の2つのベッドによって実現することができる。これに代えて、第2吸着帯は第1吸着帯を収容した容器に管路を介して結合された別の容器内に配置することもできる。これらいずれの実施形態に

においても、第2吸着帯は第1吸着帯と一緒に加熱再生を行うことが可能である。別の実施形態として、第1と第2の吸着帯の再生操作を互いに独立して行うこともでき、その場合、例えば第2吸着帯の再生温度を第1吸着帯の再生温度とは別の温度としてもよく、或いはこれら吸着帯に対して温度スイングに代わって圧力スイングを利用した脱離操作を適用することも可能である（PSA-圧力スイング吸着）。

【0011】第1吸着帯には、例えばアルゲル、シリカゲル、及び／又は13X等の気置換型ゼオライト等の従来公知の吸着材を装填することができる。第1吸着帯はそれ自体を2層に構成することもでき、この場合、第2吸着帯と合わせて全体が3層構造となる。第1吸着帯が第1吸着層と第2吸着層の2層構造からなる場合、例えば浄化対象空気はまず初めに水蒸気を除去するアルゲル又はシリカゲルからなる第1吸着層に通し、次に二酸化炭素を特に強力に吸着するゼオライト（例えばCaX）からなる第2吸着層に通し、しかる後、第2吸着帯へと導くことが好ましい。

【0012】第2吸着帯には、窒素を強力に結合する吸着材が使用される。ここで「窒素を強力に結合する」と言う意味は、水分及び／又は二酸化炭素を除去して空気を浄化するのに通常使用される慣用の吸着材よりも、ガス流からの吸着によって元素窒素を比較的大きな度まで除去する材料の特性を指す。強窒素反応性金属イオン、即ち窒化物形成金属イオンを吸着材に添加すると、窒素装入許容量は未添加材料に比べて例えば係数2、少なくとも1.5、好ましくは係数2.5だけ高くなる。

【0013】例えば、個々の吸着材の0℃における N_2 に対する典型的な比吸着容量は以下の通りである（単位は $Nl/kg\ bar$ ）。

アルゲル／シリカゲル	: 0.5~2
活性炭	: 9
NaX型ゼオライト13X分子篩	: 11
CaA型5A分子篩	: 20
CaX型分子篩	: 28

【0014】本発明で言う窒素を強く結合する吸着材とは、比吸着容量が0℃において少なくとも約18 $Nl/kg\ bar$ の値を示す材料である。ここで、吸着温度は容量に影響するので、吸着温度を明示することは材料を比較するための基準値として重要である。この種の材料は、例えば吸着による窒素・酸素分離の面からはそれ自体公知のものである。

【0015】本発明による空気浄化方法は、空気から主要成分、すなわち特に窒素を（も）製造する空気分離設備の上流で好適に利用され得るものであるが、その製品として望まれている窒素成分をまさに特に効率的に吸着保持する吸着材を浄化段で使用するとは一見したところあまり有意義ではないように思えるかも知れない。しかしながら、長い運転時間の結果としての窒素の損失量

は、窒素を強く結合する吸着材の場合でも依然として0.2~0.5%の範囲内であり、これは約20%の典型的な再生ガス損失量に比べて無視し得るほどに小さいことを考慮すれば取るに足らないことである。

【0016】本発明において、上述のように窒素を強く結合する吸着材は、一酸化二窒素、エチレン及びプロパンも特に効率的に吸着することが確認されている。その理由は直接的には明白ではなく、というのも、一酸化二窒素等の窒素化合物の分子特性は元素窒素の分子特性との類似性を条件付きで有するにすぎず、エチレンやプロパン中には窒素原子がまったく存在していないからである。考えられる説明としては、分子中の化学的多重結合が吸着材中の極性金属核に対する反応性を本質的に高めるといふ共通的な特性に行き着くかも知れないが、本発明はこのような理論に結び付けられてはいないものと推察される。

【0017】即ち、本発明においては、第2吸着帯が微量ガス成分に特異的に整合された吸着材を装填している。特にCaX、Ca置換NaX材料がこれに適している。これらの吸着材は、例えば13X分子篩吸着材に比べて N_2 0℃に対する比吸着容量が5倍高く、炭化水素に対する容量は2倍も高い。

【0018】ここで、これらの吸着材はある種の欠点を有していることは従来から知られており、例えば CO_2 に対する吸着容量は13X分子篩吸着材に比べて80%前後の値の低容量である。別の深刻な欠点として、理論速度が1オーダー劣っていることが挙げられ、局部吸着フロントが極めて広がっていることから利用可能な運転時間は13X分子篩吸着材に比べて60%前後に届くとする短さである。また13X分子篩と同じ使用法の場合、 CO_2 減少率は1:10³ 前後の低い値であり、PSA法（前述参照）の場合と同じ比率が達成できるにすぎない。しかも、置換形吸着材はかなり高価で製造に巨額コストがかかり、液体水分に対する安定性も低い。つまり、これらの吸着材は深冷空気分離設備の上流で空気から取り込んだ原料空気を浄化するための吸着材としてはむしろ不適であると考えられていたのである。

【0019】本発明においては、個々の除去対象ガス成分に対しそれぞれ極めて特異的な性質を有する複数種の吸着材を使用するものであり、単一の汎用吸着材のみを使用することはない。このような複数種の吸着材は、吸着反応域内の部位に応じて当該成分の濃度が高くなるような箇所にそれぞれ最適な種類の吸着材が存在するように、吸着器内に最適な配置で積層しておくことができる。例えば、 H_2 、 O_2 、 C_2H_6 、 SO_2 、 NO 、 NO_2 、 H_2O 、高圧窒素酸化物及び酸性成分を除去する活性アルミナ（アルゲル）を第1層として空気流入口側に設けることができる。それに代えて、シリカゲルまたは13X分子篩吸着材も検討に値する。更に CO_2 と C_2H_6 、 C_3H_8 と C_4H_{10} 、そして C_2H_6 及び C_3H_8 の大部分を除去する従来

の分子篩も第2層として適している。これら第1層及び第2層は、第1吸着層の内部の2つの部分吸着層を形成する。最後に、 N_2 、 O_2 、 C_2H_2 、及び C_3H_8 の残りを除去する第2吸着層が第3層として続く。この第2吸着層の吸着材は主にCaA（5A型）及び／又はCaX等のCa置換Na型ゼオライトであるが、Li、Ti及び／又はBa添着型ゼオライト及び／又はゲルの使用も可能である。以上のような積層構造の他に、有効性は僅かに劣るが、上側2つの分子篩の領域で上記両方の材料からなる混合充填層又は両方の種類の混晶（複合体）からなる吸着材を利用することもできる。

【0020】本発明においては、非特異的な汎用吸着材を念頭に置いて CO_2 分離に最適な13X分子篩充填層の利用を放棄するものではなく、例えば従来から定評のあるTSA動作形の分子篩ステーションでも、それに前記微量ガス成分に極めて特異的な吸着特性を示す吸着層、例えばCa、Li、Ti及び／又はBaを純粋に添着又は混合添着したA又はX材料やシリカライトからなるゼオライト層を単に付け加えるだけで、この分子篩ステーションを付加的に N_2 、 O_2 、 C_2H_2 、及び C_3H_8 を吸着保持する吸着層として使用することが可能である。この場合、例えばCa-Na置換比率はCaとNa吸着材で20～100%Ca、好ましくは70%Caであり、Li、Ti及びBaでの置換添着は50～100%の範囲内、好ましくは90%である。この場合、Ca置換型ゼオライト及び／又はCa添着シリカライトからなる層は第2吸着層を形成し、従来の分子篩ステーションは本発明で言う第1吸着層を形成する。

【0021】 N_2 、 O_2 及び炭化水素活性層を採用すると、空気分離設備の低温部の上流で定評あるTSA技術で前述の微量ガス成分を効率的に除去することができ、それにより空気分離設備全体の信頼性を著しく高めることができる。 N_2 、 O_2 、 C_2H_2 、及び C_3H_8 用の補助層に限定すれば、ごく安価な5A型吸着材などの CO_2 容量のあまり高くない吸着材でも使用できる。また高価な添着X型ゼオライトを使用する場合でも、充填層の僅かな部分だけを係る高価な吸着材で構成すればよいので、固有の構成によるコストの上昇は甘受され得る程度で済む。更に、 CO_2 の吸着に最適な13X吸着材層を残しておくことにより、 CO_2 濃度の減少により達成される損傷発生防止効果が確実に保証される。このように僅かな補助層を被着することによって既存の設備でも簡単且つ経済的に本発明による機能を追加装備することができ、吸着層の大部分に真正経済的な標準的な吸着材を利用可能であることは本発明の特に優れた利点である。

【0022】本発明において、上述のような種々の吸着材は、上下配置の積層構造（筒型吸着器）として、或いはまた径方向に空気を貫流させる同軸環状積層充填層（ラジアル形吸着器）として種々の形式の吸着器を構成することができる。本発明で利用するのに適した吸着層の配置は、例えばリンデ科学技術報告（LINDE-Berichte

us Technik und Wissenschaft)71/1994、8～12頁に収録された本発明者による論文「空気分離設備内の吸着乾燥装置の構造」並びにドイツ特許公開第3243656号公報、ヨーロッパ特許公告第102783号公報、ドイツ特許公開第19600549号公報、ドイツ特許登録第19735389号公報などに記載されている。また、 N_2 、 O_2 、 C_2H_2 、 C_3H_8 用の第2吸着層は、それを別の容器内に収容した場合は加熱器なしに再生可能である。

【0023】本発明は更に、上記空気浄化方法を実施するための装置も提供し、また係る方法及び装置の深冷空気分離設備における使用も提供する。

【0024】すなわち、本発明に従って水分、二酸化炭素、酸化窒素、エチレン及び／又はプロパン等の不純物を対象に加熱再生吸着法によって空気を浄化する装置は、水蒸気及び／又は二酸化炭素を優先的に結合する第1の吸着材を収容した第1吸着層と、窒素を強く結合する金属イオンを含有する第2の吸着材を収容した第2吸着層と、再生ガス管路によって第2吸着層及び／又は第1吸着層に接続された加熱装置とを備えたことを特徴とする。

【0025】本発明による空気浄化方法及び空気浄化装置を深冷空気分離設備において使用するには、第2吸着層からの浄化された清浄空気の少なくとも一部を冷却して原料空気として精留塔に供給する。

【0026】この場合、空気分離設備は、少なくとも1つの精留塔と、本発明による空気浄化装置の第2吸着層から熱交換器を介して前記精留塔へ通じる原料空気管路とを備えていれればよい。

【0027】本発明の上述及びそれ以外の特徴と利点を理解するために、本発明の好適な実施の形態を実施例及び添付図面と共に説明すれば以下の通りである。

【0028】【発明の実施の形態】先ず初めに、比較例としての従来技術による空気浄化方法の一例と、本発明による空気浄化方法の第1実施例及び第2実施例を説明する。尚、これら3つの例では以下の通りに互いに異なる吸着材充填層構造の吸着器を使用して実施している。

【0029】例（1）従来技術による比較例：活性アルミナ（アルゲル）及びNaX型ゼオライト（13X分子篩）からなる円筒形積層充填層を上下に配置して軸方向に空気を貫流させる分子篩ステーション。

【0030】例（2）本発明の第1実施例：例（1）による13X分子篩の上側充填領域をCaA型ゼオライト（5A分子篩吸着材）に取り替えた分子篩ステーション。

【0031】例（3）本発明の第2実施例：例（1）による13X分子篩の上側充填領域をCaX型ゼオライト（80%カルシウム置換形13X分子篩）に取り替えた分子篩ステーション。

【0032】いずれの例の吸着器にも共通する実施条件は以下の通りである。

【0033】

装入空気： 流量 21,500 Nm³/hr、圧力 6.0 bar(a)、
温度T₁ 12.5°C、
分子篩ステーション切替時間 7.0 hr

【0034】

再生ガス： 流量 4,400 Nm³/hr、加熱温度T₂ 185°C、
冷却温度 17°C、圧力 1 Bar(a)、
加熱/冷却時間：2.2hr/4.2hr、
圧カスイング時間 0.6 hr

【0035】

微量ガス成分含有量：

H ₂ O	2450	Vppm
CO ₂	370	Vppm
N ₂ O	0.35	Vppm
C ₃ H ₈	0.08	Vppm
SO _x	0.07	Vppm
NO _x	0.05	Vppm
C ₂ H ₄	0.04	Vppm
C ₂ H ₂	0.02	Vppm
C ₃ H ₆	0.02	Vppm
C ₄ +	0.02	Vppm

【0036】

非分離微量ガス成分：

Ne	18	Vppm
CH ₄	2	Vppm
H ₂	0.6	Vppm
CO	0.3	Vppm
Kr	0.3	Vppm
C ₂ H ₆	0.1	Vppm
Xe	0.08	Vppm

(これらの成分は、いずれの例においても10%未満が保持されるが、空気分離設備の操業安全上の危険因子ではない。尚、希ガスの保持は望ましくない。)

【0037】

吸着材充填層：

- 例(1) 2,000 kq (= 200 mm) アルゲル
7,000 kq (= 900 mm) 13X分子篩
例(2) 2,000 kq (= 200 mm) アルゲル
5,300 kq (= 680 mm) 13X分子篩
1,900 lq (= 220 mm) 5A分子篩
例(3) 2,000 kq (= 200 mm) アルゲル
5,200 kq (= 680 mm) 13X分子篩
1,800 kq (= 220 mm) CaX分子篩

【0038】容器直径(いずれも) 4,000 mm * * 【0039】

各例による吸着率：

- 例(1) H₂ O >99.9999 %
CO₂ 99.9997 %
C₂ H₂ , C₃ H₈ , C₄ + , NO_x (N₂ Oなし) , SO_x , 各99.9 %
N₂ O 70 %
C₃ H₆ 73 %
C₂ H₄ 82 %
例(2) H₂ O >99.9999 %
CO₂ 99.995 %

	C_2H_2 、 C_3H_6 、 C_4 、 NO_x (N_2O なし)、 SO_2 、各99.9%
	N_2O 92%
	C_3H_8 88%
	C_2H_4 93%
例(3)	H_2O >99.99999%
	CO_2 99.999%
	C_2H_2 、 C_3H_6 、 C_4 、 NO_x (N_2O なし)、 SO_2 、各99.9%
	N_2O 98%
	C_3H_8 94%
	C_2H_4 97%

【0040】例(1)、例(2)、そして例(3)において、出口空気における危険成分の平均含有量は以下の表1に示す通りの結果となった。

【0041】

【表1】

	(1)	(2)	(3)
CO_2	0.001	0.019	0.004 Vppm
N_2O	0.105	0.028	0.007 Vppm
C_3H_8	0.022	0.010	0.005 Vppm
C_2H_4	0.007	0.003	0.001 Vppm

【0042】図1は本発明の第2実施例(3)の装置構成を略示する系統図である。図1において、大気から取り入れられた空気は管路1から通過器2を介して主空気圧縮機3によって吸引される。圧縮機3からの圧縮空気5は、冷却器4で再冷却され、水分分離器6に流入し、この水分分離器からは液体水分7が取出される。液体水分を除去された空気8は、2つの容器110、111からなる空気浄化装置100に送られる。空気浄化装置100は、弁101～108の切換操作によって容器110と111のいずれか一方が空気8で負荷される(吸着サイクル)間に、他方の容器が内部の吸着材を再生する(再生サイクル)ことができるように二つの容器を交互に運転するようにになっている。

【0043】浄化された空気9は主熱交換器10に供給され、そこで図示しない深冷空気分離設備からの低温の還流と間接熱交換により循環温度にまで冷却され、最終的に管路11を介して少なくとも一部が深冷空気分離設備の精留塔に供給される。

【0044】吸着材の再生ガスには深冷空気分離設備からの残留ガス12が利用され、このガス12は主熱交換器10内ではば周囲温度に加熱されてから、更に加熱器13内で再生サイクルのための加熱温度 T_2 に加熱される。このようにして高温となった再生ガスは管路14を介して再生サイクルの加熱段階(高温バージ)にある方の容器110または111に流入する。再生サイクルで生じる残留ガスは空気浄化装置100の下部から管路15を介して大気中に放出される。

【0045】例えば吸着時点では容器110が吸着サイクルにあり、このとき弁101と105は開いており、弁102と106は閉じている。

【0046】その際、容器111は再生サイクルにある。次いで以下のような様々な段階が順次実行される。即ち、減圧段階(弁104のみ開)、高温バージ段階(付加的に弁108が開、加熱器13が作動)、低温バージ段階(加熱器オフ)、昇圧段階(弁103のみ開)である。

【0047】その後、容器が切替えられ、容器111が吸着サイクル、容器110が再生サイクルになり、以下同様に交互の動作が繰り返される。

20 【0048】図1において空気浄化装置100の部分に添え書きした符号a、b、cは、以下の通りの両方の容器内の3つの吸着材充填層を表している。

a: アルゲル

b: 13X分子篩

c: CaX分子篩

【0049】この実施例において、層aと層bは本発明で言う第1吸着帯を形成し、層cは第2吸着帯を形成している。変形例として、第1吸着帯(a+b)は単層に構成し、例えばアルゲル又は13X分子篩で構成してもよい。

30 【0050】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明によれば、浄化対象の空気から CO_2 及び/又は水分だけでなく、例えば浄化後の清浄空気を深冷空気分離設備などの原料空気として利用する場合にプロセスの安全上で重要な除去対象となる一酸化二窒素、エチレン及び/又はプロパン等の微量ガス成分も高い除去率で確実に除去することができ、その際にエネルギー消費の面で格別好適に操業することができる。

40 【0051】特に本発明において吸着材として N_2O 及び炭化水素活性層を採用すると、空気分離設備の低温部の上流で定評あるTSA技術によって微量ガス成分を効率的に除去することができ、それにより空気分離設備全体の信頼性を著しく高めることができる。また、 N_2O 、 C_2H_4 及び C_3H_8 用の補助層に限定すれば、ごく安価な5A型吸着材などの CO_2 容量のあまり高くない吸着材でも使用でき、また高価な添着X型ゼオライトを使用する場合でも、充填層の僅かな部分だけを係る高価な吸着材で構成すればよいので、固有の構成によるコストの上昇は許容範囲内で済む。更に、 CO_2 の吸着に最適な13X吸着材層

13

を預しておくことにより、CO₂濃度の減少により造成される損害発生防止効果が確実に保証される。このように僅かな補助層を被着することによって既存の設備でも簡単且つ経済的に本発明による機能を追加装値することができ、吸着器の大部分に実証済みの標準的な吸着材を利用可能であることは本発明の特に優れた利点である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例による空気浄化装置の構成を略示する系統図である。

【符号の説明】

* 1 : 装入空気
3 : 主圧縮機
4 : 冷却器
6 : 水分分離器
10 : 主熱交換器
100 : 空気浄化装置
101 ~ 108 : 弁
110 : 容器
111 : 容器

* 10

【図1】

